

University of Groningen

Magnesium and zinc hydride complexes

Intemann, Julia

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2014

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Intemann, J. (2014). *Magnesium and zinc hydride complexes: From fundamental investigations to potential applications in hydrogen storage and catalysis*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. [S.n.].

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

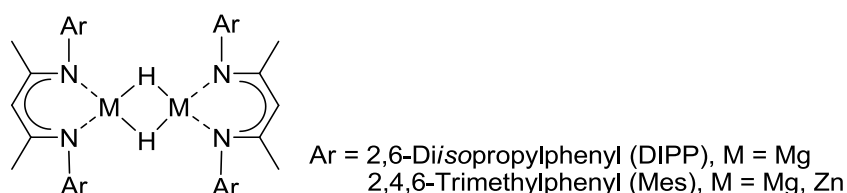
If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

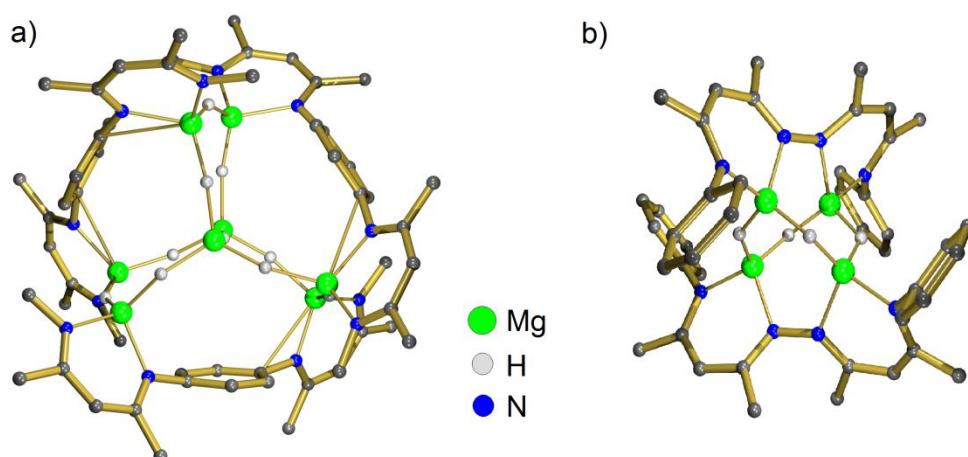
Vooraf in vergelijking met organometaalverbindingen van overgangsmetalen, die in veel katalytische reacties een „kleurrijke“ hoofdrol vervullen, worden magnesium en zink vaak als weinig spectaculaire elementen beschouwd. Gezien de positie in het periodiek systeem is zink een overgangsmetaal en de grote verscheidenheid aan verbindingen wordt vaak ook in de homogene katalyse ingezet. Zink is echter geen typisch overgangsmetaal: dankzij de compleet gevulde *d*-orbitalen zijn de chemische eigenschappen goed vergelijkbaar met die van de aardalkalimetalen – een groep van elementen met een compleet ongevlude *d*-schil. Daarom wordt zink soms ook als hoofdgroep element beschouwd.

Binnen de organometaalchemie van de aardalkalimetalen hebben zich de laatste jaren sterke ontwikkelingen voorgedaan. Sinds kort kunnen magnesium en ook calcium complexen, net als vele zink complexen als katalysatoren in de organische synthese worden gebruikt. In het eerste hoofdstuk worden de eigenschappen van zink en magnesium met elkaar vergeleken. Verder worden daar metallische hydriden en hun potentiële functie als waterstofopslag materialen geïntroduceerd. In de laatste jaren zijn er verschillende magnesium en zink hydride complexen geïsoleerd en gekarakteriseerd. Deze complexen lijken structureel vaak erg op elkaar en kristalliseren vaak isomorf (Figuur 1).



Figuur 1 Structuren van isomorfe magnesium en zink complexen.

Onlangs is in onze onderzoeksgroep het tot nu toe grootste magnesium hydride cluster gesynthetiseerd. Dit complex bestaat uit acht magnesium metaal ionen en tien hydride liganden (Figuur 2a). Bovendien konden wij ook nog twee andere vierkernige magnesium hydride complexen met vergelijkbare liganden synthetiseren (Figuur 2b).



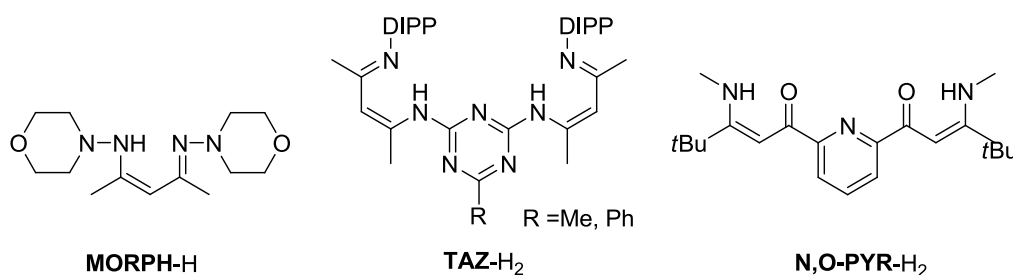
Figuur 2 Kristalstructuren van (a) een achtkernige Mg-hydride cluster (DIPP groepen niet afgebeeld) en (b) een vierkernige Mg-hydride cluster (*i*-Pr groepen niet afgebeeld).

Een gedetailleerde studie van de eigenschappen van deze clusters wordt in het tweede hoofdstuk van dit proefschrift beschreven. Alhoewel deze complexen stabiel zijn in oplossing kan in vaste vorm thermische ontleding optreden die resulteert in een reductieve eliminering van de hydride liganden in de vorm van waterstof. De thermische stabiliteit neemt af met de grootte van de magnesium hydride complexen (2-8 Mg atomen). Dit is in overeenkomst met eerder gepubliceerde DFT berekeningen die laten zien dat de temperatuur waarbij eliminatie van waterstof plaats vindt, afneemt naarmate de magnesium hydride cluster kleiner wordt. Onze resultaten onderbouwen deze berekeningen en geven experimenteel bewijs voor deze bevindingen. Hieruit kan geconcludeerd worden dat onze clusters goede model systemen zijn voor potentiële waterstofopslag materialen. Door middel van isotopen markering van de hydriden met deuterium hebben we kunnen aantonen dat de waterstof die in dit proces gevormd wordt alleen afkomstig is van de hydride liganden. In het kader van deze studie konden wij ook de magnetische H,H-koppelingconstanten in een dimeer magnesium hydride complex meten. Samen met de door ons bepaalde koppelingconstanten in de grotere clusters zijn deze waarden, die tussen 4.5 en 28.6 Hz liggen, de eerst bekende H,H-koppelingconstanten in magnesium hydride materialen. Uit een eerste relatie tussen deze koppelingconstanten en de Mg-H en H...H afstanden kan voorzichtig geconcludeerd worden dat een deel van deze koppeling niet alleen via de chemische bindingen loopt maar mogelijk ook een bijdrage heeft van wisselwerkingen door de ruimte.

DFT berekeningen aan het vierkernige magnesium hydride model systeem en aan het mogelijke product van de thermische ontleding (waarschijnlijk een complex met magnesium in een lagere valentietoestand en twee Mg-Mg bindingen) geven een interessant inzicht in de bindingssituatie in deze moleculen. Een AIM analyse van de elektronendichtheid laat voor het eerst zien dat er in moleculaire magnesium hydride complexen mogelijk hydride-

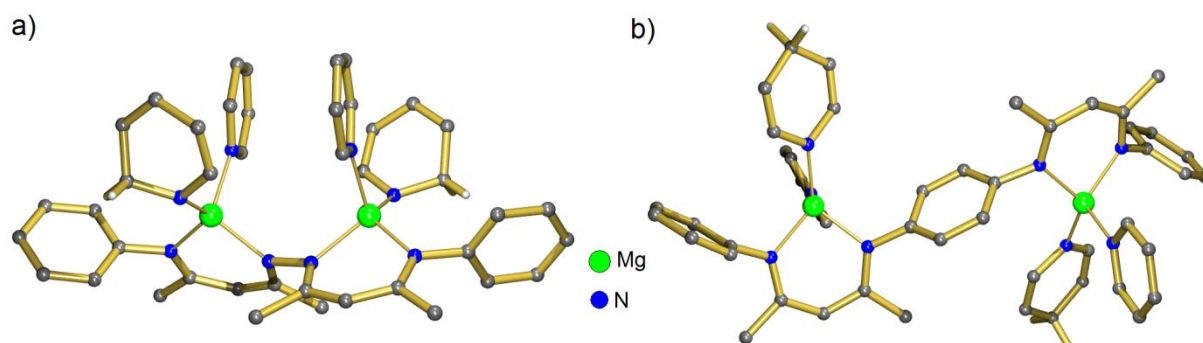
hydride wisselwerkingen op kunnen treden. Een dergelijke wisselwerking wordt waargenomen voor twee van de vier hydride liganden en kan mogelijk een belangrijke rol spelen bij de reductieve eliminering van waterstof. De ordening van de metalen in het vierkernige magnesium hydride complex is anders dan die in het laagvalente ontledingsproduct. De berekende structuur van het ontledingsproduct bezit ook nog een bijzonder fenomeen: op de as van de Mg-Mg bindingen bevindt zich een „non-nuclear attractor“ (NNA), een punt in de ruimte dat in de elektronendichtheid een maximum is in alle richtingen en niet op een atoomkern gelokaliseerd is. Dergelijke elektronenmaxima zou je als „spookatomen“ kunnen definiëren. Interessant is de observatie dat het ontledingsproduct twee van deze NNA's bezit die in de AIM analyse onderling chemisch gebonden blijken te zijn.

In het derde hoofdstuk wordt de synthese van een nieuw vierkernig zink hydride complex met dezelfde structuur als die van het analoge magnesium hydride complex beschreven. Dankzij de starre structuur van dit complex kon de eerste magnetische H,H-koppeling in een zink hydride cluster worden bepaald. De magnetische koppeling is met 16.0 Hz duidelijk groter dan die in het vergelijkbare magnesium complex (8.5 Hz). Dit is waarschijnlijk te wijten aan het sterkere covalente karakter van de Zn-H binding en aan de kleinere H...H afstand. In vergelijking met het magnesium complex is het analoge zink complex zowel in oplossing als in vaste vorm minder stabiel. De lagere ontledingstemperatuur van het zink complex is in overeenkomst met de eigenschappen die de homoleptische hydride complexen laten zien. Terwijl MgH_2 waterstof elimineert bij 300 °C doet ZnH_2 dit al bij 90 °C. AIM analyse aan een DFT geoptimaliseerd model van het zink hydride complex laat zien dat ook hier een hydride-hydride wisselwerking wordt gevonden. Echter is de H...H afstand korter dan die in het vergelijkbare magnesium complex. De sterkere hydride-hydride wisselwerking in combinatie met de geringere stabiliteit van zink hydride complexen, doet vermoeden dat dergelijke hydride-hydride interacties de eliminatie van H_2 bevorderen. Om dit onderzoek uit te breiden naar grotere of andere magnesium en zink hydride clusters werden nieuwe liganden ontwikkeld (Figuur 3). De synthese en karakterisering van zink en magnesium hydride complexen is doel van verder onderzoek.



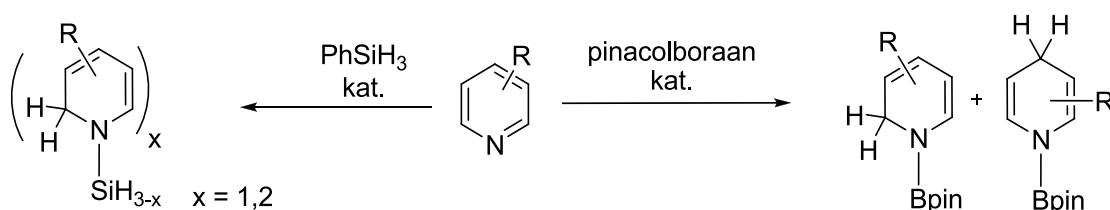
Figuur 3 Selectie van nieuw gesynthetiseerde liganden voor zink en magnesium hydride complexen.

In hoofdstuk vier wordt een studie naar de reactiviteit van Mg-, Zn- en Ca-hydride complexen met verschillende substraten beschreven. Gecontroleerde hydrolyse van een vierkernig magnesium hydride cluster leverde een gerelateerde vierkernige magnesium hydroxide cluster op als product. De reacties van de vier- en achtkernige Mg hydride clusters met pyridine resulteerden in monomere complexen met gedearomatiseerde pyridine fragmenten (Figuur 4).



Figuur 4 Kristalstructuren van een 1,2-dihydropyridide magnesium complex (a) en een 1,4-dihydropyridide complex (b) (*i*-Pr groepen zijn niet weergegeven).

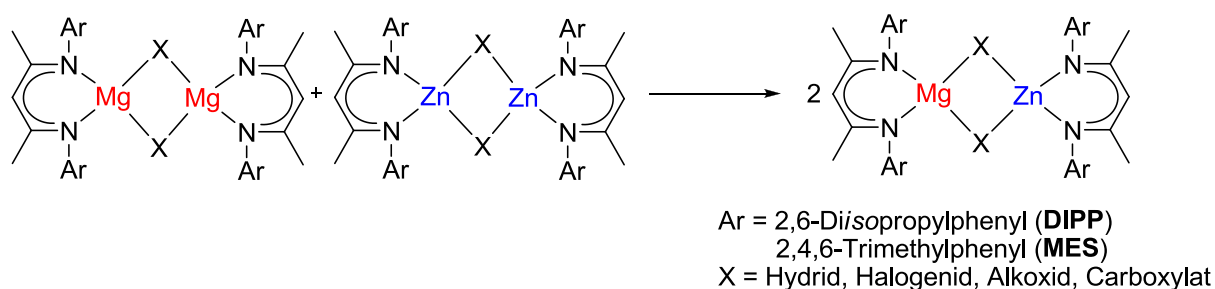
In het geval van het vierkernige systeem werd de hydride selectief naar de 2-positie van pyridine overgedragen. Het achtkernige complex daarentegen, leverde een mix van 1,2- en 1,4-dihydropyridide. Na verwarming van deze oplossing tot 60 °C werd alles selectief omgezet naar 1,4-dihydropyridide. Deze onomkeerbare dearomatisatie kon zowel door middel van NMR als röntgen kristallografisch onderzoek worden bevestigd. Het onderzochte calcium hydride complex vormt op dezelfde wijze een 1,2-dihydropyridide product. Deze complexen zijn temperatuur gevoelig en kunnen ligandenuitwisseling ondergaan in een Schlenk evenwicht. Hierdoor was het niet mogelijk de structuur van het product te bepalen, echter kon wel het homoleptische dihydroisoquinolide calcium complex compleet worden gekarakteriseerd door middel van NMR en röntgenkristallografie. In tegenstelling tot de magnesium en calcium complexen waren de zink hydride complexen compleet inactief in reactie met pyridine. Naar aanleiding van dit reactiviteitsonderzoek werden de mogelijkheden bestudeerd om Mg, Zn en Ca hydride complexen als katalysatoren in te zetten voor de hydroborering en hydrosilylering van pyridine derivaten (Figuur 5).



Figuur 5 Katalytische hydrosilylering en hydroborering van pyridine derivaten.

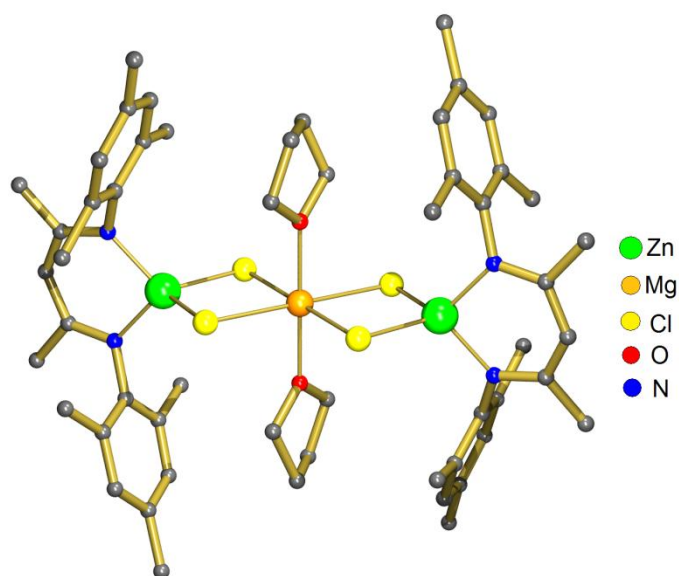
Uit deze studie bleek dat alleen het Ca hydride complex een actieve katalysator voor de hydrosilylering is. Afhankelijk van de sterische afscherming van het substraat werd een mono- of di-gesubstitueerde silaan als product verkregen. De vierkernige magnesium hydride cluster is actief als katalysator in de hydroborering van pyridines met pinacolboraan. Tegen verwachting kon de hoge regioselectiviteit die in de stoichiometrische reacties werden gevonden, niet worden gereproduceerd in de katalytische omzettingen. Dit suggereert dat het eerder voorgestelde mechanisme, welke gebaseerd is op een intermediair metaal hydride, waarschijnlijk niet of slechts gedeeltelijk juist is. In plaats daarvan werd een alternatief reactiemechanisme opgesteld. De overige magnesium, zink en calcium hydride complexen die werden getest waren weinig of niet actief in de hydroborering van pyridine derivaten. Voor de zink hydride complexen is dit te wijten aan lage reactiviteit terwijl voor de magnesium en calcium hydride complexen ontledingsproducten konden worden gevonden.

In het laatste hoofdstuk, hoofdstuk vijf, word een studie aan gemengde magnesium-zink complexen beschreven met als doel heterobimetallische complexen in de katalyse te testen. Heterobimetallische complexen worden meestal gesynthetiseerd door één ligand systeem te gebruiken dat twee plaatsen met verschillende coordinatieve eigenschappen bezit zodat gediscrimineerd kan worden tussen metalen. Doordat magnesium en zink beiden hoofdgroepmetaal karakter bezitten en als tweewaardige metaal kationen geen verschillende voorkeur voor liganden hebben, is deze methode hier minder geschikt. In onze aanpak hebben we geprobeerd gemengde Mg-Zn clusters te maken door metaaluitwisseling (Figuur 6). De eerste onderzoeksvraag hierbij was: is er een voorkeur voor het gemengde dimeer ten opzichte van de homometallische dimeren als functie van de verbruggende groep X.



Figuur 6 Synthese van gemengde Mg/Zn dimeren door metaal uitwisseling.

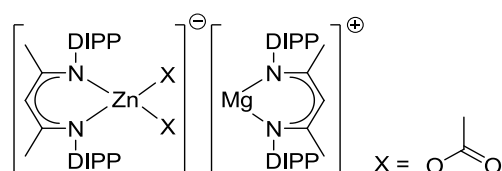
In het geval van chloor verbruggende dimeren (X = Cl) werd een ander product verkregen als verwacht: een verbinding met een Mg:Zn verhouding van 1:2 kon worden geïsoleerd (Figuur 7). Het ontstaan van dit complex kan worden verklaard door een serie van gekoppelde Schlenk evenwichten aan te nemen.



Figuur 7 Kristalstructuur van een verbinding met een Mg:Zn verhouding van 1:2.

Complexen met jood ($X = \text{I}$) liggen helaas als monomeer voor en er konden alleen co-kristallen van magnesium en zink complexen worden geïsoleerd. Voor de hydriden ($X = \text{H}$) konden geen kristallen van een gemengd Mg-Zn dimeer worden verkregen. Dit ligt aan het feit dat de monomere zink hydride verbinding extreem goed en snel uitkristalliseert. Echter konden in een NMR studie aan hydride verbruggende complexen duidelijke indicaties voor een gemengd heterobimetallisch Mg-Zn hydride complex gevonden worden. Onderzoek aan complexen met verbruggende alkoxide en acetaat anionen leverden geen bewijs voor gemengde heterobimetallische verbindingen. Kristallen verkregen van een benzoaat verbruggend dimeer bevatten 56% Mg en 44% Zn. Het is echter uit de kristalstructuur niet te bepalen of het kristal bestaat uit een gemengd Mg-Zn dimeer of uit een mengsel van homometallische Mg en Zn dimeren die co-kristalliseren.

Gebruik van een mengsel van de homometallische Mg en Zn acetaat dimeren als katalysator in CHO/CO₂ polymerisatie gaf echter wel een duidelijk ander resultaat dan wanneer bovenstaand beschreven co-kristal als katalysator werd ingezet. Voor de synthese van dit co-kristal werden de homometallische dimeren eerst in oplossing gemengd en verwarmd en daarna bij lage temperatuur uitgekristalliseerd. In tegenstelling tot polymerisatie met de homometallische dimeren, die een perfect alternerend CHO/CO₂ copolymeer gaven, werd in polymerisatie studies met het co-kristal bijna alleen een homopolymeer van CHO verkregen. Dit duidt erop dat hier een kationisch complex de actieve katalysator is (Figuur 8) en onderbouwt de suggestie dat een mogelijk heterobimetallisch acetaat complex dipolair karakter heeft en in polaire media (CHO) uiteen valt in een zinkaat anion en kationisch magnesium complex.



Figuur 8 Structuur van een mogelijk gevormd ionen-paar bestaande uit een zinkaat anion en kationisch magnesium complex.

Een aansluitende DFT studie laat zien dat de vorming van heterobimetallische complexen uit homobimetallische complexen slechts weinig exotherm is (-0.6 – (-8.7) kJ/mol). Een analyse van geometrie en lading ondersteunt het voorgestelde ionen-paar karakter van de gemengde complexen niet. Het moet hierbij wel worden vermeld dat de berekening aan modelsystemen zijn doorgevoerd waarin sterische invloeden van de ligand tot een minimum zijn teruggebracht (DIPP→H) en waarin geen rekening is gehouden met coördinerende oplosmiddelen.

